

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-335665

(43)Date of publication of application : 04.12.2001

(51)Int.Cl.

C08L 23/08
C08K 3/00
C08K 5/00
H01B 3/00
H01B 3/44
H01B 7/295
//(C08L 23/08
C08L 23:26)

(21)Application number : 2000-159334

(71)Applicant : NIPPON UNICAR CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.2000

(72)Inventor : HAYASHI AKIO
WATANABE ICHIGEN
ISHIHARA KOJI

(54) FLAME-RETARDANT ETHYLENIC RESIN COMPOSITION AND CABLE AND WIRE COATED THEREWITH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant ethylenic resin composition preferably usable for coating of cable and wire which satisfies the thermal deformation test requirements by CSA standard, having high resistance against heat deformation while maintaining the processability, mechanical properties such as tensile properties (breaking stress, breaking strain), impact strength and flexibility, and flame retardancy of the flame-retardant ethylenic resin composition obtained by the prior art of technology, and, to provide a cable and wire coated with the above composition.

SOLUTION: This flame-retardant ethylenic resin composition comprises 100 pts.wt. of a base copolymer consisting of (A) 50 to 95 wt.% of at least one copolymer selected from the group consisting of ethylene-vinyl ester copolymer and ethylene-,,,,-unsaturated carboxylic acid ester copolymer and (B) 50 to 5 wt.% of at least one copolymer selected from ethylene-,-olefin copolymers, (C) 2 to 50 pts.wt. of an ethylenic resin modified by a functional group containing compound, and (D) 5 to 250 pts.wt. of non-halogenated flame- retardant, wherein the heat of fusion a temperature of 121° C or below is 85% or smaller of the total heat of fusion measured by DSC.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開 2001-335665

(P 2001-335665A)

(43) 公開日 平成13年12月4日 (2001. 12. 4)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)	
C 0 8 L	23/08	C 0 8 L	23/08	4J002
C 0 8 K	3/00	C 0 8 K	3/00	5G303
	5/00		5/00	5G305
H 0 1 B	3/00	H 0 1 B	3/00	A 5G315
	3/44		3/44	F
審査請求 未請求 請求項の数 6		O L	(全 1 1 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-159334 (P2000-159334)

(22) 出願日 平成12年5月30日 (2000. 5. 30)

(71) 出願人 000230331

日本ユニカー株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

(72) 発明者 林 昭夫

神奈川県横浜市南区中里3-9-32

(72) 発明者 渡辺 一玄

神奈川県川崎市宮前区宮前平3-4-13-102

(72) 発明者 石原 康二

東京都品川区荏原7-16-12

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性エチレン系樹脂組成物及びこれを被覆してなるケーブル・電線。

(57) 【要約】

【課題】 従来技術で得られる難燃性エチレン系樹脂組成物の加工性、引張特性（破壊応力、破壊歪み）、衝撃強度、柔軟性等の機械的特性や難燃性を保持したまま、さらにC S A規格の加熱変形特性試験を満足し、加熱変形に対して高い抵抗性を持ち、ケーブル・電線被覆に好適に使用される難燃性エチレン系樹脂組成物及びこれを被覆してなるケーブル・電線の提供。

【解決手段】 エチレンービニルエステル共重合体又はエチレンー α 、 β -不飽和カルボン酸エステル共重合体から選ばれる少なくとも1種の共重合体 (A) 50～95重量%と、エチレンー α -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種の共重合体 (B) 50～5重量%とからなるベース共重合体100重量部に、官能基含有化合物変性エチレン系樹脂 (C) 2～50重量部及びノンハロゲン難燃剤 (D) 5～250重量部を配合してなる難燃性エチレン系樹脂組成物であって、示差走査熱量測定で121℃以下の融解熱量が全融解熱量の85%以下であることを特徴とする難燃性エチレン系樹脂組成物及びこれを被覆してなるケーブル・電線により提供。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレンービニルエステル共重合体又はエチレンー α 、 β -不飽和カルボン酸エステル共重合体から選ばれる少なくとも 1 種の共重合体 (A) 50~95 重量%と、エチレンー α -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも 1 種の共重合体 (B) 50~5 重量%とからなるベース共重合体 100 重量部に、官能基含有化合物変性エチレン系樹脂 (C) 2~50 重量部及びノンハロゲン難燃剤 (D) 5~250 重量部を配合してなる難燃性エチレン系樹脂組成物であって、示差走査熱量測定で 121℃以下の融解熱量が全融解熱量の 85%以下であることを特徴とする難燃性エチレン系樹脂組成物。

【請求項 2】 ベース共重合体は、共重合体 (A) 60~70 重量%と、共重合体 (B) 40~30 重量%とからなることを特徴とする請求項 1 に記載の難燃性エチレン系樹脂組成物。

【請求項 3】 ベース共重合体 100 重量部に、官能基含有化合物変性エチレン系樹脂 (C) 2~30 重量部及びノンハロゲン難燃剤 (D) 150~250 重量部を配合してなることを特徴とする請求項 1 に記載の難燃性エチレン系樹脂組成物。

【請求項 4】 エチレンー α -オレフィン共重合体は、エチレンと、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン及び 4-メチル-1-ペンテンから選択された炭素数 6 以上の α -オレフィンとの共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の難燃性エチレン系樹脂組成物。

【請求項 5】 示差走査熱量測定で 121℃以下の融解熱量が全融解熱量の 80%以下であることを特徴とする請求項 1~4 のいずれかに記載の難燃性エチレン系樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1~5 のいずれかに記載の難燃性エチレン系樹脂組成物を被覆してなるケーブル・電線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性エチレン系樹脂組成物及びその被覆ケーブル・電線に関し、より詳しくは、従来のものと比べて加熱変形特性が改善され高い難燃性を持つ、特にコンピューター用ケーブルのシース層や絶縁層に好適に使用される難燃性エチレン系樹脂組成物及びこの樹脂組成物を被覆してなる高度の加熱変形特性を持つケーブル・電線に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ケーブル・電線被覆材等の樹脂材料としては、塩化ビニル樹脂組成物が一般的に使用されてきたが、近年になって、この塩化ビニル樹脂が燃焼する時に有毒で腐食性のあるハロゲン含有ガスを発生することから、ハロゲン特に塩素に起因する人体への安全性や環境問題、並びにハードウェアに対する腐食に対応

するために、燃焼したとしてもハロゲン含有ガスを発生しない熱可塑性樹脂が求められるようになった。そのためには、塩化ビニル樹脂に代わるベース樹脂成分として、高圧法低密度ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体等のようなエチレン系樹脂が用いられ、これらのエチレン系樹脂にノンハロゲン難燃剤を配合した種々の難燃性エチレン系樹脂組成物が数多く提案されている。しかしながら、上記の難燃性エチレン系樹脂組成物の場合であつても、その樹脂組成物を被覆してなるケーブル・電線は、国際的な基準である National Standard of Canada (CSA規格、C22.2 No. 0.3-92) に規定された絶縁・ジャケットの 121℃における加熱変形特性試験に、必ずしも好結果を得られるものでなかった。そのため、この CSA 規格の 121℃における加熱変形特性試験で 30%以下の値を示し、ケーブル・電線、特にコンピューター用ケーブルとして要求される他の性能を満たすことのできる難燃性エチレン系樹脂組成物の一日も早い開発が待ち望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来技術で得られる難燃性エチレン系樹脂組成物の加工性、引張特性(破壊応力、破壊歪み)、衝撃強度、柔軟性等の機械的特性や難燃性を保持したまま、さらに CSA 規格の加熱変形特性試験を満足し、加熱変形に対して高い抵抗性を持ち、ケーブル・電線被覆に好適に使用される難燃性エチレン系樹脂組成物及びこれを被覆してなるケーブル・電線を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、難燃性エチレン系樹脂組成物を構成する各々の樹脂成分の融点測定によっては、加熱変形特性が判定できないが、樹脂組成物の 121℃以下の融解熱量の全融解熱量に対する割合によってはじめて加熱変形特性が判定できることを見出し、本発明を完成させた。

【0005】すなわち、本発明の第 1 の発明によれば、エチレンービニルエステル共重合体又はエチレンー α 、 β -不飽和カルボン酸エステル共重合体から選ばれる少なくとも 1 種の共重合体 (A) 50~95 重量%と、エチレンー α -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも 1 種の共重合体 (B) 50~5 重量%とからなるベース共重合体 100 重量部に、官能基含有化合物変性エチレン系樹脂 (C) 2~50 重量部及びノンハロゲン難燃剤 (D) 5~250 重量部を配合してなる難燃性エチレン系樹脂組成物であって、示差走査熱量測定で 121℃以下の融解熱量が全融解熱量の 85%以下であることを特徴とする難燃性エチレン系樹脂組成物が提供される。

【0006】また、本発明の第 2 又は第 3 の発明によれ

ば、第1の発明において、ベース共重合体は、共重合体 (A) 60~70重量%と、共重合体 (B) 40~30重量%とからなることを特徴とする難燃性エチレン系樹脂組成物、あるいはベース共重合体100重量部に、官能基含有化合物変性エチレン系樹脂 (C) 2~30重量部及びノンハロゲン難燃剤 (D) 150~250重量部を配合してなることを特徴とする難燃性エチレン系樹脂組成物が提供される。

【0007】さらにまた、本発明の第4の発明によれば、エチレン- α -オレフィン共重合体は、エチレンと、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン及び4-メチル-1-ペンテンから選択された炭素数6以上の α -オレフィンとの共重合体であることを特徴とする第1の発明に記載の難燃性エチレン系樹脂組成物が提供される。

【0008】さらに、本発明の第5の発明によれば、第1の発明乃至第4の発明のいずれかの発明において、示差走査熱量測定で121℃以下の融解熱量が全融解熱量の80%以下であることを特徴とする難燃性エチレン系樹脂組成物が提供される。さらにまた、本発明の第6の発明によれば、第1の発明乃至第5の発明のいずれかの発明により得られる難燃性エチレン系樹脂組成物を被覆してなるケーブル・電線が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】1. ベース共重合体

本発明において使用されるベース共重合体は、エチレン-ビニルエステル共重合体又はエチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸エステル共重合体から選ばれる少なくとも1種の共重合体 (A) 50~95重量%と、エチレン- α -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種の共重合体 (B) 50~5重量%とからなる。

【0011】本発明において使用されるエチレン-ビニルエステル共重合体は、通常、高圧ラジカル重合で製造される。エチレンと共重合されるビニルエステルモノマーとしては、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフロロ酢酸ビニル等が挙げられるが、この中でも酢酸ビニルが好適に使用される。

【0012】本発明において使用されるエチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体は、通常、高圧ラジカル重合で製造される。エチレンと共重合される α 、 β -不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル

酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸グリシジル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸モノエチル等が挙げられる。この中では、アクリル酸アルキル、特にアクリル酸エチルが好ましい。

【0013】また、本発明において使用される共重合体 (A) は、特性的にはメルトマスフローレートが0.5~50g/10分、好ましくは0.5~10g/10分で、モノマーの含有量が5~40重量%、好ましくは10~35重量%のものである。メルトマスフローレートが0.5g/10分未満であると、加工性が低下し、一方、50g/10分を超えると、得られる樹脂組成物の破壊応力、破壊歪み、衝撃強度等の機械的特性が低下するので望ましくない。また、ビニルエステルモノマーまたは α 、 β -不飽和カルボン酸モノマーの含有量が5重量%未満であると、加工性は低下すると共に難燃剤の均一な分散が難しくなり、一方、40重量%を超えると、得られる樹脂組成物の機械的特性が低下するので望ましくない。特に好適な共重合体 (A) は、それ自体の難燃性と難燃剤の分散性に優れたエチレン-酢酸ビニル共重合体である。

【0014】また、本発明において使用される、エチレン- α -オレフィン共重合体から選ばれた1種以上の共重合体 (B) のエチレンと共重合される α -オレフィンモノマーとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン等が例示できる。単一のエチレン- α -オレフィン共重合体を共重合体 (B) として使用する場合は、 α -オレフィンの炭素数が6未満であると、示差走査熱量測定で121℃以下の融解熱量が、全融解熱量の85%以下とすることが難しくなるので、 α -オレフィンの炭素数が6以上が好ましい。本発明において使用される共重合体 (B) は、従来から使用されているチグラー系触媒、フィリップス系触媒、またはスタンダード系触媒を用いて製造される。チグラー系触媒は、チタン化合物やバナジウム化合物等の遷移金属化合物からなる主触媒、有機アルミニウム等の有機金属化合物からなる助触媒及びケイ素、チタン、マグネシウム等の酸化物からなる触媒担体から構成される触媒であり、フィリップス系触媒は、酸化クロムからなる主触媒とアルミニウム等の酸化物からなる触媒担体から構成される触媒であり、スタンダード系触媒は、酸化モリブデンからなる主触媒とアルミニウム等の酸化物からなる触媒担体から構成される触媒である。また、本発明において使用されるエチレン- α -オレフィン共重合体は、シングルサイト触媒で製造されたものであってもよい。シングルサイト触媒は、活性点が同種 (シングルサイト) であることからこのように呼ばれ、別名としてメタロセンあるいは発明者の名前からカミンスキー触媒と呼ばれてい

て、置換シクロペンタジエニル基をもつ遷移金属化合物から構成されるものを例示できる。シングルサイト触媒には、さらに活性化共触媒を含有することができる。共触媒としては、高重合度または低重合度のアルミノオキサン、特にメチルアルミノオキサンが好適である。また、いわゆる変性アルミノオキサンも共触媒として適している。

【0015】エチレン- α -オレフィン共重合体の重合は、特に限定されないが、好ましくは、溶液重合法、懸濁重合法、スラリー重合法、気相重合法等のいずれかの方法により行われる。その際の一般的な重合法は、温度が0~250℃、圧力が高圧(50MPa以上)、中圧(10~50MPa)あるいは低圧(常圧~10MPa)のいずれかである。また、本発明において使用されるエチレン- α -オレフィン共重合体は、共重合体(B)としては1種あるいは2種以上混合して使用してよく、特性的にはメルトマスフローレートが0.5~50g/10分、好ましくは0.5~10g/10分で、密度が0.91~0.95g/cm³、好ましくは0.92~0.94g/cm³のものである。メルトマスフローレートが0.5g/10分未満であると、加工性が低下し、一方、50g/10分を超えると、得られる樹脂組成物の破壊応力、破壊歪み、衝撃強度等の機械的特性が低下するので望ましくない。また、密度が0.91g/cm³未満であると、十分な加熱変形特性が得られず、一方0.95g/cm³を超えると難燃剤の均一な分散が難しくなり始めるので望ましくない。

【0016】本発明において、ベース共重合体は、上記共重合体(A)50~95重量%、好ましくは55~75重量%、さらに好ましくは60~70重量%及び上記共重合体(B)50~5重量%、好ましくは45~25重量%、さらに好ましくは40~30重量%からなる。上記共重合体(A)の配合割合が50重量%未満であると、難燃剤の均一な分散が困難となり望ましくなく、一方、95重量%を超えると、要求される加熱変形特性を得ることが困難となるので望ましくない。

【0017】2. 官能基含有化合物変性エチレン系樹脂(C)

本発明において使用される官能基含有変性エチレン系樹脂は、エチレン系樹脂を官能基含有化合物でもって変性処理して得られたものである。変性処理に使用する官能基含有化合物としては、フマル酸、アクリル酸、イタコン酸、メタクリル酸、ソルビン酸、クロトン酸またはシトラコン酸等の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、4-メチルシクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物または4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物等の酸無水物；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルまたはアリルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物；アクリ

ル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルまたはポリエチレングリコールモノアクリレート等のヒドロキシ化合物；アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウムまたはアクリル酸亜鉛等の金属塩；ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランまたはγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物が挙げられる。

【0018】変性されるエチレン系樹脂は、特に限定されることは無く、あらゆるエチレン系樹脂を使用することができる。たとえば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状・超低密度エチレン- α -オレフィン共重合体、直鎖状・低密度エチレン- α -オレフィン共重合体、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレンを挙げることができる。これらのエチレン系樹脂は、1. ベース共重合体で記述した方法によって、上述した触媒(ラジカル発生剤、チグラー系触媒、フィリップス系触媒、スタンダード系触媒、シングルサイト触媒)を用いて製造する事ができる。変性処理に使用する官能基含有化合物の量は、変性されるエチレン系樹脂に対して、0.01~10重量%、好ましくは0.1~8.0重量%である。これが0.01重量%未満であると、実質的な変性の効果(後述)が得られにくくなり、また、10重量%を超えても、変性の効果はほとんど飽和し、経済性が低下すると共に、加工性にも悪影響がではじめるので好ましくない。

【0019】変性処理は、下記に例示するような溶液法、懸濁法、熔融法等のいずれかの方法により行われる。溶液法の場合は、無極性有機溶媒中にエチレン系樹脂と官能基含有化合物を投入し、さらにラジカル開始剤を添加して100~160℃の高温に加熱することにより行われる。この際、無極性有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン並びにテトラクロロエタン等が、またラジカル開始剤としては、2,6-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキセン-3並びにベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化化合物等が使用される。また、懸濁法の場合は、水等の極性溶媒中にエチレン系樹脂と官能基含有化合物を投入し、さらに前記のラジカル開始剤を添加後、高圧下で100℃以上に加熱することにより行われる。さらに、熔融法の場合は、合成樹脂の分野において慣用の熔融混練機である押出機やバンバリーミキサー等を使用して、エチレン系樹脂、官能基含有化合物及びラジカル開始剤を熔融混練することにより行われる。

【0020】本発明においては、上記官能基含有化合物変性エチレン系樹脂は、1種あるいは2種以上混合して使用してもよく、物性的には特に限定されないが、メル

トマスフローレートについては、0.1～50 g/10分、密度については、0.86～0.95 g/cm³のものが好ましい。メルトマスフローレートが0.1 g/10分未満であると、加工性の低下がみられ、一方50 g/10分を超えると得られる樹脂組成物の機械的特性が低下し、また密度が0.86 g/cm³未満であると、製造が困難であり、一方、0.95 g/cm³を超えると、添加する難燃剤を均一に保持することが困難となり、配合剤の均一な分散が低下し、難燃性の均一性が失われ始める。

【0021】本発明において、官能基含有化合物変性エチレン系樹脂は、ベース共重合体と配合する難燃剤との親和性を増し、これらの界面で応力緩和作用により、均一に難燃剤が分散した樹脂組成物を与える効果を持つ。難燃剤が均一に分散すると、得られる樹脂組成物の加工性、耐酸性、白化防止性等が良好な組成物を得ることができる。

【0022】官能基含有化合物変性エチレン系樹脂

(C)の配合量は、上記共重合体(A)及び上記共重合体(B)からなるベース共重合体100重量部に対して、2～50重量部、好ましくは2～30重量部である。官能基含有化合物の配合量が、2重量部未満であると、ベース共重合体と難燃剤との親和作用が不充分であり、一方、50重量部を超えると、得られる樹脂組成物の加工性が低下するので望ましくない。

【0023】3. ノンハロゲン難燃剤(D)

本発明において使用されるノンハロゲン難燃剤とは、その化学構造中にハロゲン元素を持たない化合物であり、具体的には有機リン系難燃剤、窒素系難燃剤、シリコン系難燃剤並びに無機系難燃剤等を挙げることができる。

【0024】有機リン系難燃剤としては、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(モノクロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリアリルフォスフェート、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキソド、グリシジル- α -メチル- β -ジ(ブトキシホスフィニル)プロピオネート、ジブチルヒドロキシメチルホスフォネート、(ブトキシ)ホスフィニルプロピルアミド、ジメチルホスフォネート、アンモニウムポリホスフェート、エチレンジアミンホスフェート等のアミンホスフェート及びアミンホスフォネート等が例示される。

【0025】窒素系難燃剤としては、メラミン誘導体が挙げられ、メラミン、メラミンシアヌレート、サクシノグアナミン、エチレンジメラミン、トリグアナミン、アセトグアナミン、硫酸グアニルメラミン、硫酸メレム、硫酸メラム等が例示される。シリコン系難燃剤としては、シリコン樹脂、ポリジメチルシロキサン、シリコンパウダー、シリコン樹脂とカルボン酸金属塩の配合物等が例示される。

【0026】無機系難燃剤としては、ハンタイト、ハイドロマグネサイト、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ジルコニウム、リン酸カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化スズ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ホウ砂、ホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、無水アルミナ、二硫化モリブデン、粘土、赤リン、ケイソウ土、カオリナイト、モンモリロナイト、ハイドロタルサイト、タルク、シリカ、ホワイトカーボン、ゼオライト、アスベストまたはリトポン等が例示される。無機系難燃剤の表面は、分散性や流動性を向上するため、ステアリン酸、オレイン酸あるいはパルミチン酸等の脂肪酸またはその金属塩、パラフィン、ワックスまたはそれらの変性物、有機シラン、有機チタネート等で表面処理を施すことが好ましい。

【0027】ノンハロゲン難燃剤は、単独で用いても、2種以上混合して用いてもよく、例えば無機系難燃剤、窒素系難燃剤、シリコン系難燃剤を混合して用いてもよい。ノンハロゲン難燃剤の配合量は、上記ベース共重合体100重量部に対して、5～250重量部である。配合量が5重量部未満では、難燃性が不足し、一方、250重量部を超えると、成形加工性が悪化するばかりでなく、成形品の機械的特性、低温特性及び柔軟性等が低下するので望ましくない。なお、水酸化マグネシウムを使用する場合の好ましい配合量は、150～250重量部である。また、樹脂への分散性、難燃性の効果の点から固体のノンハロゲン難燃剤の粒子径は40 μ m以下であることが好ましく、特に0.2～20 μ mにある微粉末状のものが好ましい。

【0028】4. 難燃性エチレン系樹脂組成物

本発明の難燃性組成物は、本発明の特性を損なわない範囲で使用目的に応じて、各種添加剤や補助資材を配合することができる。この各種添加剤や補助資材としては、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、加工性改良剤、充填剤、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、気泡防止剤、着色剤、カーボンブラック等を挙げることができる。また、本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物には、その使用目的に応じてベース共重合体に本発明の特性を損なわない範囲で他のオレフィン系樹脂を少量配合することもできる。さらに、本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物に、架橋剤、例えば有機過酸化物、硫黄またはシラン系架橋剤並びに架橋助剤を添加して架橋させたり、電離性放射線を照射させる等して架橋させることもでき、これを導体上に被覆することもできる。上記の各種添加剤、補助資材、他のオレフィン系樹脂、架橋剤等は、本発明のベース共重合体及び/または官能基含有化合物変性エチレン系樹脂の各々に配合してもよいし、本発明の難燃性エチレン系樹脂組

成物に配合してもよい。本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物は、所定量の上記成分(A)～(D)に必要な応じて上記各種添加剤、補助資材、安定剤等を適当量配合して、一般的な方法、例えばニーダー、パンバリーミキサー、コンティニュアスミキサーあるいは押出機を用いて均一に混合混練することにより調製することができる。

【0029】本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物は、示差走査熱量測定で121℃以下の融解熱量が、全融解熱量の85%以下、好ましくは80%以下であることが必須である。本発明で示差走査熱量測定とは、JIS K 7121法による示差走査熱量測定(DSC)の熱流束示差走査熱量測定(熱流束DSC)のことであり、全融解熱量とは、横軸に温度(℃)、縦軸に吸(発)熱量(Heat Flow, W/g)をとった示差走査熱量測定において描かれる曲線(DSC曲線)とベースラインとで囲まれる面積に対応し、121℃以下の融解熱量とは121℃以下のDSC曲線とベースライン並びに横軸の121℃の直線で囲まれる面積に対応する。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本明細書中で用いられた物性値及び実施例等で評価された評価物性値は、それぞれ以下にまとめた測定方法によるものである。

【0031】〔測定方法〕

1. メルトマスフローレート

JIS K 6922-2に準拠して行い、荷重2.16kg、測定温度190℃で測定した。

2. 密度

JIS K 6922-2に準拠して行った。

3. 引張特性(破壊応力、破壊歪み)

JIS C 3005に準拠して行った。評価試料のシート厚みは1mmとし、引張速度500mm/分で3号ダンベルを用いて測定した。

4. 加熱老化残率

JIS C 3005に準拠して行った。破壊応力及び破壊歪みを100℃、240時間加熱後試料について行い、試験前の結果と比較した。

5. 脆化温度F₀亀裂

JIS K 6301に準拠して行った。

6. 加熱変形特性

CSA規格、C22.2No. 0.3-92に準拠して行ったが、評価試料としては、35mm角の厚み2mmのテープ及び24×24AWG規格のケーブル(外径16.3mm)を用いた。121℃で予熱1時間後に、2kg荷重で121℃1時間後の厚みの変化を測定した。

7. 酸素指数

JIS K 7201に準拠して行った。評価試料のシート厚みは3mmのものを用いた。

8. 示差走査熱量測定

本発明の組成物及び比較例の組成物につき、JIS K 7121に準拠して熱流束示差走査熱量測定を行った。使用した機器はUniversal V2.5HTAである。

【0032】実施例1

エチレン-酢酸ビニル共重合体(メルトマスフローレート4.0g/10分、酢酸ビニルモノマー含有量25重量%)65重量部、及びエチレン-ヘキセン-1共重合体(メルトマスフローレート2.5g/10分、密度0.920g/cm³、チグラー系触媒で重合)35重量部をパンバリーミキサーに入れた。次いで、無水マレイン酸変性エチレン-オクテン-1共重合体(無水マレイン酸変性量0.1重量%)20重量部、ステアリン酸処理水酸化マグネシウム200重量部、滑剤としてステアリン酸カルシウム5重量部、並びに酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートメタン]0.15重量部をパンバリーミキサーに投入し、160℃で5分間混練した後、造粒してペレットを得た。得られたペレットを用いて熱プレス成形機により160℃、圧力150kg/cm²で予熱5分間、加圧3分間で成形することにより、所定の厚みを持つ評価用シートを調製し、上記の評価を行った。また、得られたペレットを用いて被覆した24×24AWG規格のケーブル(外径16.3mm)を調製し、加熱変形特性を評価した。評価結果は、表1に示した。

【0033】

【表1】

難燃性エチレン系樹脂組成物の組成と評価結果

組成	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
共重合体 (A)						
エチレン-酢酸ビニル共重合体	65	60	65	65	68	65
エチレン-アクリル酸エチル共重合体						
共重合体 (B)						
エチレン-ヘキセン-1 共重合体	35	35	35	35	32	35
エチレン-ブテン-1 共重合体		5				
官能基含有化合物変性エチレン系樹脂 (C)						
無水マレイン酸変性エチレン-オクテン-1 共重合体	20	20	20	20	30	20
ノンハロゲン難燃剤 (D)						
ステアリン酸処理水酸化マグネシウム	200	200	200	200	210	220
その他の成分						
(滑材)						
(酸化防止剤)	5.0 0.15	5.0 0.15	5.0 0.15	5.0 0.15	5.0 0.15	5.0 0.15
121℃以下の融解熱量/全融解熱量 (%)	79	82	77	91	93	94
評価結果:						
メルトフローレート (g/10分)	20.0	21.0	19.5	18.0	13.0	11.0
密度 (g/cm ³)	1.471	1.469	1.472	1.469	1.467	1.498
破壊応力 (MPa)	11.7	11.5	11.8	11.3	10.9	11.9
破壊歪み (MPa)	255	260	256	306	300	220
加熱老化残率 (破壊応力) (%)	107	108	106	100	105	111
加熱老化残率 (破壊歪み) (%)	80	78	81	75	73	80
脆化温度 F ₀ °C	<-20	<-20	<-20	<-20	<-20	<-20
加熱変形率 (テープ資料) (%)	25	27	24	48	38	36
加熱変形率 (24×24AWG規格のケーブル) (%)	24	25	23	45	35	35
酸素指数	34	34	33	33	33	35

注

(滑剤): ステアリン酸カルシウム

(酸化防止剤): テトラキス [メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートメタン]

表1から明らかなように、実施例1の本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物は、図1のDSC曲線で示すように示差走査熱量測定で121℃以下の融解熱量が全融解熱量の79%を持ち、後述する比較例とほぼ同等の加工性、引張特性等の機械的特性、安定性、難燃性を持つばかりでなく、比較例と比べて有意に優れた加熱変形特性を示した。

【0034】実施例2

表1の実施例2の組成で示した配合で、実施例1と同様にペレットを調製し、同様に評価した。なお、使用したエチレン-ブテン-1共重合体は、メルトマスフローレ

ート2.0g/10分、密度0.918g/cm³のチグラ系触媒で重合されたものであり、ノンハロゲン難燃剤としては、ステアリン酸処理水酸化マグネシウム示された重量部を用いた。結果は、実施例1と同様に表1に示した。実施例2の本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物は、示差走査熱量測定で121℃以下の融解熱量が全融解熱量の82%を持ち、実施例1と同様の加工性、機械的特性を持ち、比較例と比べて有意に優れた加熱変形特性を示した。

【0035】実施例3

表1の実施例3の組成で示した配合で、実施例1と同様

にペレットを調製し、同様に評価した。なお、使用したエチレン-アクリル酸エチル共重合体は、メルトマスフローレート 4.0 g/10 分、アクリル酸エチルモノマー含有量 25 重量%のものをを用いた。結果は、実施例 1 と同様に表 1 に示した。実施例 3 の本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物は、示差走査熱量測定で 121℃以下の融解熱量が全融解熱量の 77%を持ち、実施例 1 と同様の加工性、機械的特性を持ち、比較例と比べて有意に優れた加熱変形特性を示した。

比較例 1～3

表 1 の比較例 1～3 で示した配合で、実施例 1 と同様にペレットを調製し、同様に評価した。用いたエチレン-ブテン-1 共重合体は、実施例 2 で用いたものと同じものであった。結果は、同様に表 1 に示した。比較例 1～3 の難燃性樹脂組成物は、示差走査熱量測定で 121℃以下の融解熱量が全融解熱量のそれぞれ 91%、93%並びに 94%を持つものであった。(比較例 1 の DSC 曲線を図 2 に示した。)これらの組成物は、良好な加工性、機械的特性、安定性、難燃性を示したが、加熱変形特性は、テープ試料の場合、48%、38%並びに 36%、24×24 AWG 規格ケーブルの場合、45%、35%並びに 35%であり、本発明の難燃性エチレン系樹脂組成物と比較して、有意に劣るものであった。

【0036】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明によ

れば、エチレン-ビニルエステル共重合体又はエチレン- α , β -不飽和カルボン酸エステル共重合体からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の共重合体 (A) の特定量、及びエチレン- α -オレフィン共重合体から選ばれた 1 種以上の共重合体 (B) 特定量ベース共重合体に、官能基含有化合物変性エチレン系樹脂 (C) の特定量、ノンハロゲン難燃剤 (D) 特定量を配合してなり、かつ示差走査熱量測定で 121℃以下の融解熱量が、全融解熱量の 85%以下である難燃性エチレン系樹脂組成物が提供され、良好な加工性、機械的特性、安定性、難燃性を確保したまま、優れた加熱変形特性を持つものが得られ、ケーブル・電線の絶縁層、シース層の被覆材料として優れているばかりでなく、パイプ、チューブ、カバー類等の特に押出し成形加工を用いる用途に効果的に使用することができる。また、得られたケーブル・電線は、優れた加熱変形特性を持つ。

【0037】

【図面の簡単な説明】

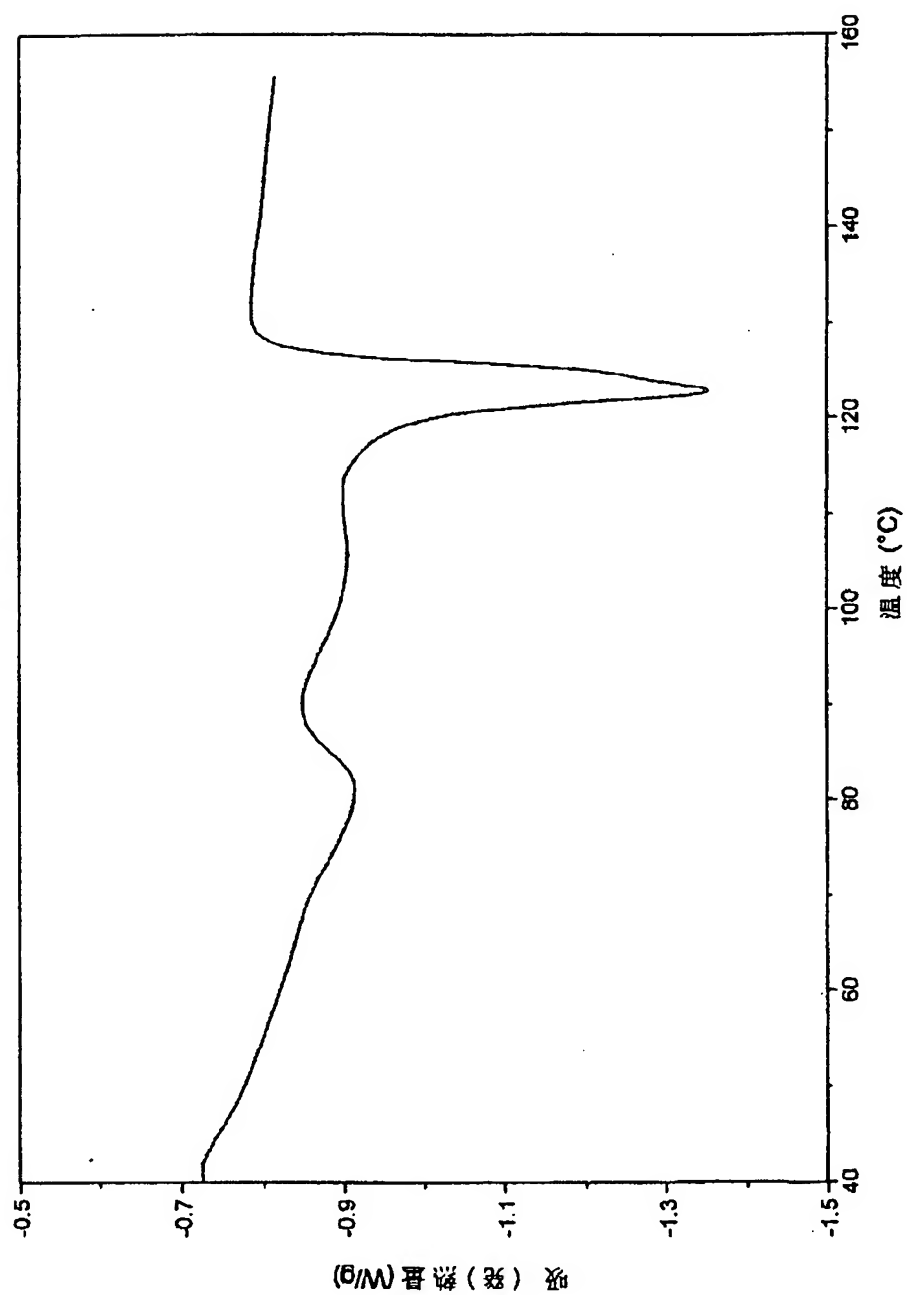
【0038】

10 【図 1】実施例 1 の難燃性エチレン系樹脂組成物の DSC 曲線 (縦軸=吸 (発) 熱量 [Heat Flow] (W/g)、横軸=温度 (℃))

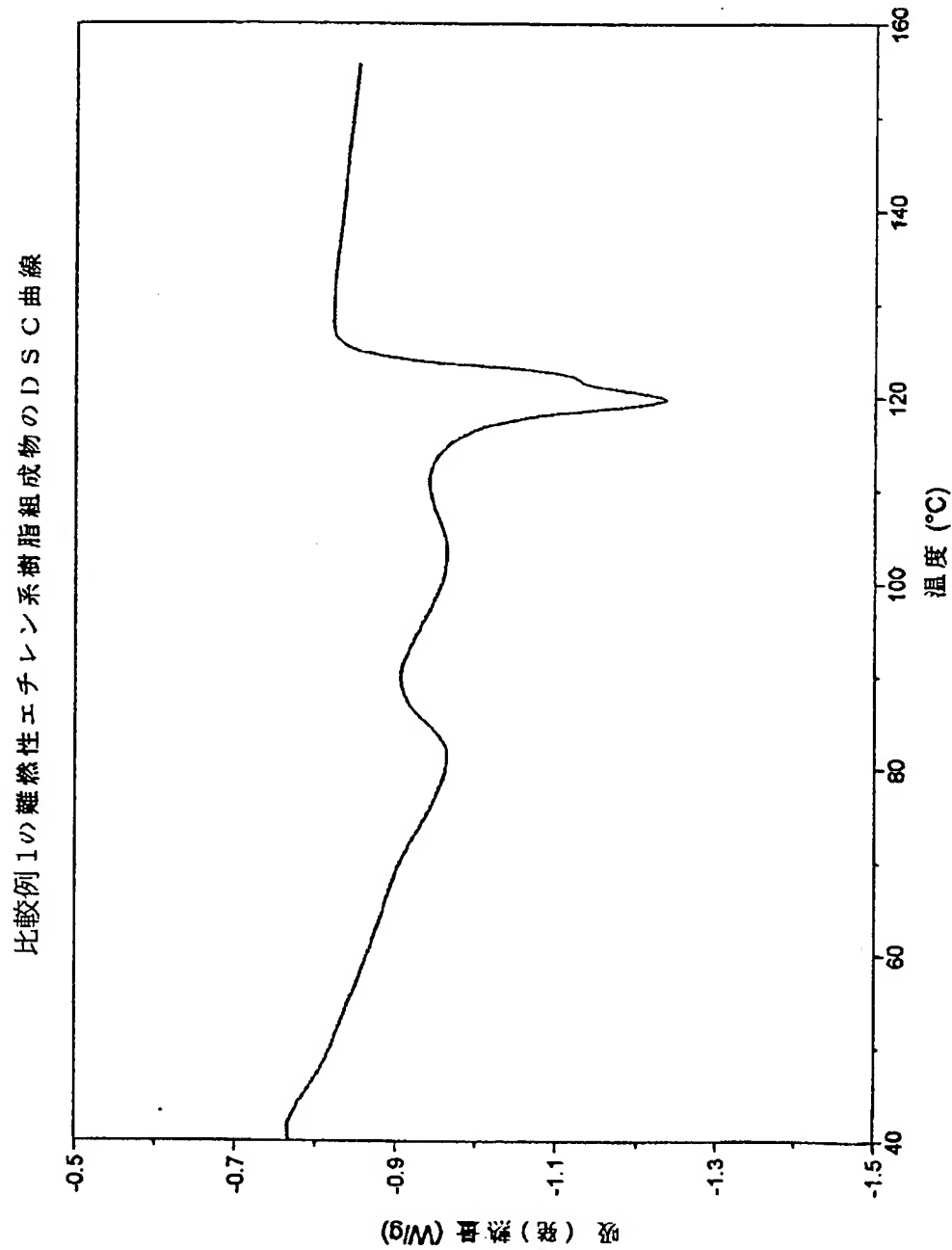
20 【図 2】比較例 1 の難燃性エチレン系樹脂組成物の DSC 曲線 (縦軸=吸 (発) 熱量 [Heat Flow] (W/g)、横軸=温度 (℃))

【図1】

実施例1の難燃性エチレン系樹脂組成物のDSC曲線



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマコト* (参考)

H 0 1 B 3/44

H 0 1 B 3/44

P

7/295

(C 0 8 L 23/08

// (C 0 8 L 23/08

23:26)

23:26)

H 0 1 B 7/34

B

F ターム(参考) 4J002 BB041 BB052 BB061 BB071
BB091 BB203 BB213 CP034
DA056 DE056 DE076 DE086
DE096 DE106 DE126 DE136
DE146 DE236 DE246 DG026
DG046 DH046 DJ006 DJ016
DJ026 DJ046 DK006 EU186
EW056 EW126 EW146 FD010
FD134 FD136 FD140 GQ01
5G303 AA06 AA08 AB20 BA12 CA09
CA11
5G305 AA02 AB25 AB35 BA12 BA13
BA26 CA01 CA06 CA07 CA08
CA51 CC01 CC02 CC03 CC11
CD13
5G315 CA03 CB02 CB06 CC08 CD04
CD13